

# 纳米 SiO<sub>2</sub> 负载的过渡金属硼化物对 AP 热分解的催化作用

李 茸, 刘祥萱, 王煊军

(西安高科技研究所, 陕西 西安 710025)

**摘 要:** 采用化学还原法制备纳米 NiB/SiO<sub>2</sub>、CoB/SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 通过热重-差热分析(TG-DTA)研究了其对 AP 热分解过程的催化作用。结果表明, 负载过渡金属硼化物催化剂对 AP 分解的催化活性顺序为: CoB/SiO<sub>2</sub> > NiB/SiO<sub>2</sub> > MoB/SiO<sub>2</sub>; 加入质量分数 5% 的 CoB/SiO<sub>2</sub> 使 AP 高温热分解峰温度降低 166.2°C; SiO<sub>2</sub> 载体将 CoB 晶型转化推迟了 110°C 左右, 改善了催化剂的热稳定性。

**关键词:** 材料科学; 纳米催化剂; 高氯酸铵; 热分解; 过渡金属硼化物; 纳米二氧化硅

中图分类号: TJ55; X93

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)06-0041-05

## Catalytic Activity of Nano-silica Supported Transition-metal Borides on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

LI Rong, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun

(Xi'an Research High-tech Institute, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** The nano-silica supported transition metal catalysts NiB/SiO<sub>2</sub>, CoB/SiO<sub>2</sub>, MoB/SiO<sub>2</sub> were prepared by chemical reduction method. Their catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was studied by TG-DTA. Results show that catalytic activity of nano-silica supported transition metal borides for the thermal decomposition of AP decreases in the order: CoB/SiO<sub>2</sub> > NiB/SiO<sub>2</sub> > MoB/SiO<sub>2</sub>. The CoB/SiO<sub>2</sub> (mass ratio of 5%) catalyst makes the high-temperature thermal decomposition temperature of AP decrease by 166.2°C. The SiO<sub>2</sub> carrier makes the crystal transformation temperature delay about 110°C, revealing the improvement of thermal stability of the catalyst.

**Key words:** material science; nano-catalyst; ammonium-perchlorate(AP); thermal decomposition; transition-metal borides; nano-silicon dioxide

## 引 言

目前关于过渡金属、非晶合金及其他混合物作为高氯酸铵(AP)基固体推进剂的燃速调节剂的研究很多, 其中非晶态物质的催化活性较好<sup>[1-12]</sup>。采用化学还原法制备的超细非晶态合金虽表现出良好的催化性能, 可有效提高催化活性和选择性, 但其热稳定性很差, 催化剂的成本高且与产物分离困难, 工业化应用难度很大<sup>[13-14]</sup>。化学还原浸渍法制备的负载型非晶态合金催化剂的热稳定性好, 可有效防止催化剂有效成分的烧结, 并在催化过程中保持其非晶态合金的性质, 由于活性组分均匀分散在

载体中, 还原不仅能将活性组分在催化剂内均匀固定, 而且保证了催化剂的活性。

本研究采用化学还原法制备纳米 NiB/SiO<sub>2</sub>、CoB/SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 并通过热重-差热分析研究了 NiB/SiO<sub>2</sub>、CoB/SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub> 对 AP 热分解的催化作用。

## 1 实 验

### 1.1 材料及仪器

KBH<sub>4</sub>、CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 为化学纯试剂。

D/MAX-2400 型 X-ray 衍射(XRD)仪, Cu-K $\alpha$

收稿日期: 2012-11-14; 修回日期: 2012-12-27

作者简介: 李茸(1977-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 纳米材料在军事化学与烟火技术中的应用。

辐射,工作电压 50 kV,工作电流 150 mA,波长  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ,扫描速度  $3^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $20^\circ \sim 80^\circ$ ; JEM-5600LV 型扫描电镜(SEM);JEM-2000EM 型高分辨率透射电镜(HR-TEM);STA 449C 型差扫描量热(DSC)仪, $\text{N}_2$ 气氛, $\text{N}_2$ 流速  $20 \text{ mL/min}$ ,加热速率  $20^\circ\text{C/min}$ ;TGA/SDTA851E/LF/1600 型热重-差热分析仪(TG-DTA), $\text{N}_2$ 气氛, $\text{N}_2$ 流速  $50 \text{ mL/min}$ ,加热速率  $10^\circ\text{C/min}$ 。

### 1.2 催化剂的制备

以纳米  $\text{SiO}_2$  为载体(粒子大小为  $30 \sim 60 \text{ nm}$ ),采用滴加化学还原法制备  $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  及  $\text{NiB/SiO}_2$  系列催化剂。

称取一定量的  $\text{SiO}_2$  加入到装有体积浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液的三口烧瓶中,室温下将  $\text{SiO}_2$  载体在溶液中浸渍  $24 \text{ h}$ (Co 与载体质量比为  $1:3$ )。将烧瓶置于冰水浴中,采用间歇式强烈机械搅拌(搅拌  $1 \text{ min}$  间歇  $5 \text{ min}$ ,搅拌速率  $500 \text{ r/min}$ ),以  $5 \text{ mL/min}$  的速率将一定体积含  $\text{BH}_4^-$  溶液滴加到烧瓶中( $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{BH}_4^-$  离子的总摩尔比约为  $1:2$ )。搅拌均匀后静置至无气泡放出,形成黑色乳液。高速离心分离乳液,将所得沉淀用蒸馏水洗涤至 pH 值为 7,再用无水乙醇反复洗涤,所得湿粉体经低温( $40^\circ\text{C}$ ,  $6 \sim 8 \text{ h}$ )真空干燥,得  $\text{CoB/SiO}_2$  催化剂。

参考  $\text{CoB/SiO}_2$  的制备工艺,制备  $\text{NiB/SiO}_2$  和  $\text{MoB/SiO}_2$  催化剂(金属 Ni 和 Mo 与  $\text{SiO}_2$  载体质量比为  $1:3$ )。

### 1.3 催化活性测试

将所制备的催化剂( $0.02 \text{ g}$ )与粒径为  $16 \mu\text{m}$  的 AP( $0.98 \text{ g}$ )以质量比  $1:49$  在玛瑙研钵中混合,并加入  $1 \text{ mL}$  无水乙醇研磨  $1 \text{ min}$ 。混合物在  $70^\circ\text{C}$  真空干燥  $1 \text{ h}$ ,测试混合物的热分解温度和失重率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的物相

图 1 是  $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  和  $\text{NiB/SiO}_2$  催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可看出,载体  $\text{SiO}_2$  仅在  $2\theta$  为  $20^\circ$  处有一个宽的弥散峰,说明是无定型的  $\text{SiO}_2$ 。 $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  和  $\text{NiB/SiO}_2$  分别在  $2\theta$  为  $28^\circ$  和  $57.8^\circ$ 、 $2\theta$  为  $45^\circ$  以及  $2\theta$  为  $44.76^\circ \sim 47.57^\circ$  出现宽化的馒头状弥散峰,说明  $\text{SiO}_2$  表面已负载上 MoB、CoB 及 NiB 粒子。 $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  和  $\text{NiB/SiO}_2$  催化剂的 XRD 图谱上不存在尖

锐的衍射峰,出现的是比较宽化的弥散峰,说明载体  $\text{SiO}_2$  表面负载的 MoB、CoB 及 NiB 粒子的分散性较好; $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  和  $\text{NiB/SiO}_2$  催化剂的 XRD 衍射峰的强度都较小,说明制备的催化剂颗粒尺度很小,尤其是  $\text{CoB/SiO}_2$ 。

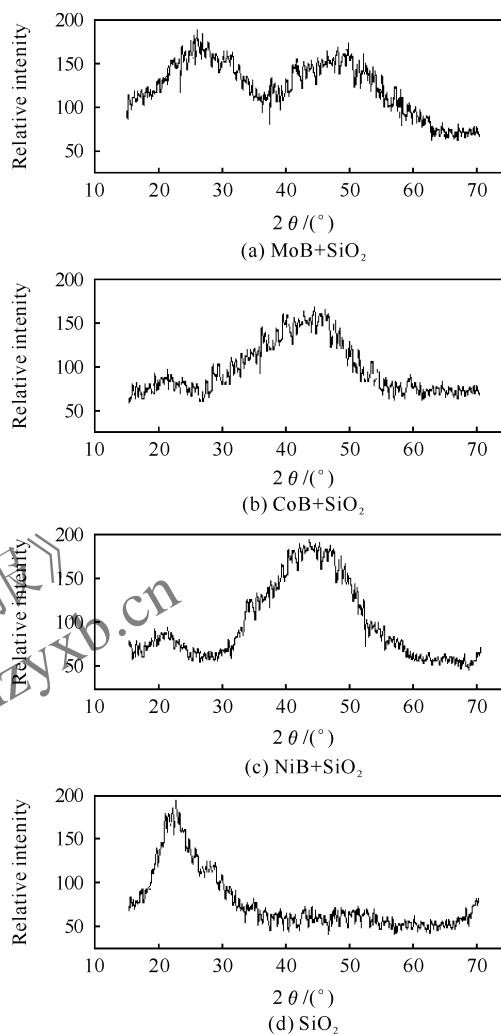


图 1  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  和  $\text{NiB/SiO}_2$  的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  and  $\text{NiB/SiO}_2$  powders

### 2.2 催化剂的结构和形貌

图 2 是纯纳米  $\text{SiO}_2$  载体及  $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  和  $\text{NiB/SiO}_2$  催化剂的 SEM 照片。由图 2 可以看出,纯纳米  $\text{SiO}_2$  载体呈现明显团聚状态,原因是使用的纳米  $\text{SiO}_2$  ( $20 \sim 60 \text{ nm}$ ) 本身容易团聚,因此,制备的  $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  和  $\text{NiB/SiO}_2$  催化剂也表现出类似团聚现象的絮状准颗粒结构。相对纯纳米  $\text{SiO}_2$ , $\text{MoB/SiO}_2$ 、 $\text{CoB/SiO}_2$  和  $\text{NiB/SiO}_2$  催化剂团聚体比较暗淡,凹凸不平的立体形态更加突出,说明在  $\text{SiO}_2$  载体表面分别有 MoB、CoB 和 NiB 合金的沉积。

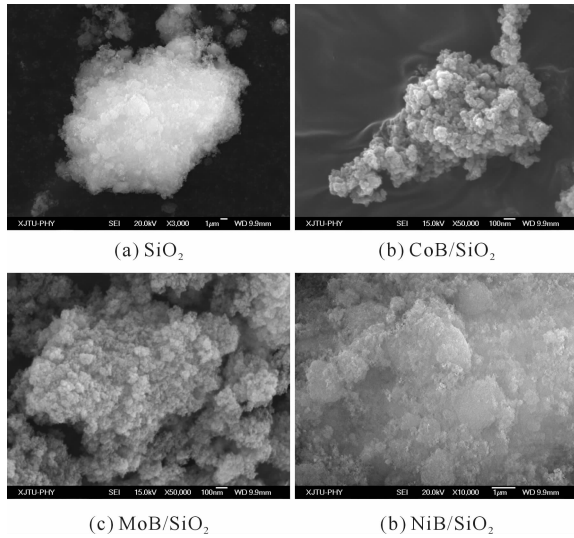


图 2 SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub>、CoB/SiO<sub>2</sub> 和 NiB/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub>、CoB/SiO<sub>2</sub> and NiB/SiO<sub>2</sub> catalyst

### 2.3 催化剂的活性

对纯 AP 及 AP 与 SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub>、CoB/SiO<sub>2</sub> 和 NiB/SiO<sub>2</sub> 催化剂的混合样进行热重-差热分析, 结果见图 3 和表 1。

由图 3 可知, 纯 AP 在 250℃ 存在一个吸热峰, 对应由斜方晶型向立方晶型转变的固-固相转变过程, 在 311.80℃ 和 450.14℃ 存在的两个放热峰分别对应低温分解和高温分解两个放热阶段。这两个分解放热阶段与 TG 曲线上的两段失重过程相对应, 339.58℃ 左右低温分解过程结束, 整体分解反应至 468.41℃ 完全结束。

由图 3(a) 可看出, 加入 SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub>、NiB/SiO<sub>2</sub> 和 CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂后, AP 的 DTA 曲线的吸

热峰温( $T_o$ )均在 250℃ 附近对应纯 AP 吸热峰, 说明 SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub>、NiB/SiO<sub>2</sub> 和 CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂没有改变 AP 晶相转变峰的位置。TG-DTA 曲线说明 SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub>、NiB/SiO<sub>2</sub> 和 CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂均促进了 AP 的热分解, 表现为 DTA 曲线上 AP 的高温分解峰温( $T_p$ )大幅度下降, 高温与低温热分解峰之间的温度区间变窄, TG 曲线整体分解反应的终止温度( $T_t$ )提前。特别是加入 CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂后, AP 的高温分解峰大幅度提前, 并使之与低温分解峰叠加, 只表现一个低温热分解阶段, TG 曲线上无拖尾峰。

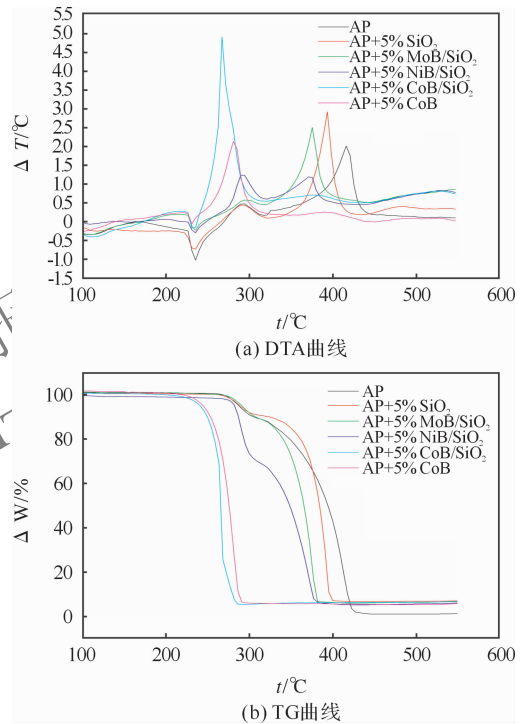


图 3 不同样品的 TG-DTA 曲线  
Fig. 3 TG-DTA curves of different samples

表 1 不同样品的 TG-DTA 数据  
Table 1 TG-DTA data of different samples

样品	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_{e.o}/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$T_{t1}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$T_{t2}/^\circ\text{C}$
AP	250.00	270.60	311.80	339.58	450.14	468.41
AP + 5% SiO <sub>2</sub>	248.17	279.50	310.50	328.67	423.77	429.70
AP + 5% CoB	245.21	250.00	300.17	310.00		
AP + 5% CoB/SiO <sub>2</sub>	246.80	250.00	283.97	305.41		
AP + 5% MoB/SiO <sub>2</sub>	249.08	290.00	317.73	330.50	404.07	411.09
AP + 5% NiB/SiO <sub>2</sub>	246.80	278.00	311.80	329.58	402.56	417.61

注:  $T_o$  为 AP 相转变温度;  $T_e$  为热分解起始温度;  $T_{p1}$  为低温热分解峰温度;  $T_{t1}$  为低温热分解终止温度;  $T_{p2}$  为高温热分解峰温度;  $T_{t2}$  为高温热分解终止温度。

AP 低温分解反应阶段, 只有 NiB/SiO<sub>2</sub> 和 CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂表现出明显的活性, CoB/SiO<sub>2</sub> 催化活性大于 NiB/SiO<sub>2</sub>; 在 AP 高温分解反应阶段活

性大小为: CoB/SiO<sub>2</sub> > NiB/SiO<sub>2</sub> > MoB/SiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub>。因此, CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂对 AP 的热分解反应表现出了非常明显的活性。

加入 CoB 和 CoB/SiO<sub>2</sub> 均可使 DTA 曲线上 AP 的高温分解峰提前与低温分解峰叠加,并使整个热分解过程在低温阶段加速完成,对应的 TG 曲线上无拖尾峰。但加入 CoB 使纯 AP 的低温和高温 T<sub>p</sub> 分别提前了 11.63 和 150 °C。加入 CoB/SiO<sub>2</sub>,使纯 AP 的低温和高温 T<sub>p</sub> 分别提前了 27.83 和 166.2 °C。CoB 和 CoB/SiO<sub>2</sub> 分别将 AP 分解结束的 T<sub>i</sub> 提前 158.41 和 163 °C。表明 CoB 对 AP 热分解尤其是高温热分解阶段表现出显著催化作用,载体纳米 SiO<sub>2</sub> 对 CoB 催化活性有促进作用。

以上实验结果说明,MoB/SiO<sub>2</sub>、CoB/SiO<sub>2</sub>、NiB/SiO<sub>2</sub> 催化剂对 AP 分解的催化活性是 MoB、CoB、NiB 催化剂与 SiO<sub>2</sub> 载体的协同效应。而这种协同的催化效果与 MoB、CoB、NiB 本身的催化活性、负载量及其在 SiO<sub>2</sub> 载体上分散的均匀性有直接的关系。

对 CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂而言,CoB 本身对 AP 分解的催化活性表现出主导作用;同时 SiO<sub>2</sub> 载体辅助的促进作用也得以明显的体现。SiO<sub>2</sub> 载体对 CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂的促进作用应当源于 CoB 在 SiO<sub>2</sub> 载体上较好的分散性,这一点从图 4 可以说明。由图 4 可以看出,CoB 在 SiO<sub>2</sub> 载体上分散性较好。CoB/SiO<sub>2</sub> 催化 AP 热分解的活性较 CoB 催化剂本身更为突出,因此,CoB/SiO<sub>2</sub> 作为固体推进剂燃速催化剂有应用前景。

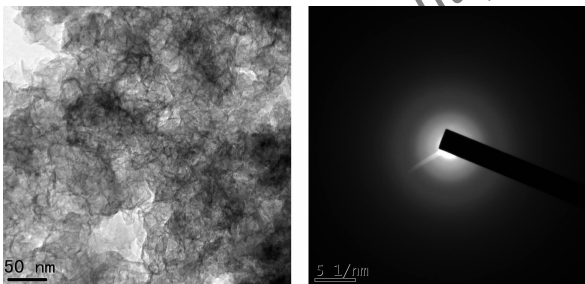


图 4 CoB/SiO<sub>2</sub> 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of CoB/SiO<sub>2</sub>

#### 2.4 催化剂的热稳定性

图 5 是 CoB 和 CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 DSC 曲线。CoB 和 CoB/SiO<sub>2</sub> 的 DSC 曲线都有一个吸热峰和多个放热峰。两个 DSC 曲线在 101.2 °C 附近出现的吸热峰对应于吸附水的脱附。继续升温,CoB 的 DSC 基线向放热方向漂移,表明 CoB 合金微粒的结构在逐渐变化。在 268.7 °C 和 346.2 °C 出现的弱放热峰归于 CoB 非晶态合金从无序堆积向有序堆积的转变过程,也意味着非晶态合金开始发生晶化<sup>[15]</sup>。在 474.2 °C 出现的强放热峰以及在 529.1 °C 和 687.4 °C 出现的较强放热峰归因于 CoB 非晶态合

金的多步晶化过程。

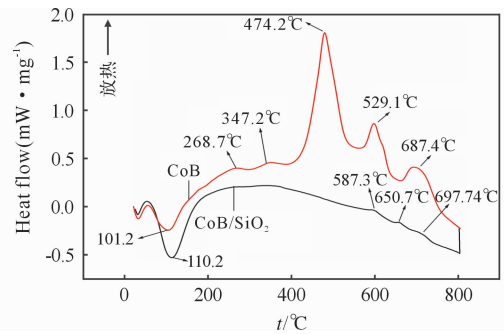


图 5 CoB 和 CoB/SiO<sub>2</sub> 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves for CoB and CoB/SiO<sub>2</sub>

CoB/SiO<sub>2</sub> 的 DSC 曲线在 500 °C 之前都处于一个连续、平稳但较弱的放热过程,归因于微粒结构从无序到有序的逐渐转变过程。虽然 500 ~ 800 °C DSC 曲线漂移至吸热过程,但在 587.3 °C、650.7 °C 和 697.7 °C 出现了放热峰,这三个峰归因于 CoB 非晶态合金的晶化。导致 CoB/SiO<sub>2</sub> 的 DSC 曲线向吸热方向大幅漂移的原因可能是 CoB 分散在 SiO<sub>2</sub> 载体中抑制了 CoB 粒子的晶化引起的。比较 CoB/SiO<sub>2</sub> 和 CoB 的热稳定性发现,前者在 500 °C 之前基本是热稳定的,而后者在 268.7 °C 已经开始缓慢晶化,进行多步晶化时,前者的晶化温度比后者分别推迟了 113.1、121.6 和 10.3 °C 左右。结果表明,纳米 SiO<sub>2</sub> 载体的引入延缓了热处理过程中 CoB 非晶态合金的彻底晶化,提高了 CoB 的热稳定性。

在非晶态合金晶化过程中非晶态颗粒的团聚是晶化的前提<sup>[16]</sup>。因此,纳米 SiO<sub>2</sub> 载体能够提高 CoB 催化剂的热稳定性主要原因是 CoB 合金在比表面积很大的纳米 SiO<sub>2</sub> 载体上得到了较好的分散。载体与非晶态合金之间存在的物理作用(如空间结构束缚或静电作用)或化学作用(如化学键)使得非晶态合金纳米颗粒之间不易互相团聚,从而抑制了合金组分晶粒的析出,提高了 CoB 非晶态合金的晶化温度。CoB/SiO<sub>2</sub> 粉体较好的热稳定性更有利于其在 AP 的催化热分解反应中发挥催化作用。

### 3 结 论

(1) 采用化学还原法制备出纳米级 NiB/SiO<sub>2</sub>、CoB/SiO<sub>2</sub>、MoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂。CoB 硼化物在 SiO<sub>2</sub> 载体表面的分散性较好, SiO<sub>2</sub> 改善了 CoB 催化剂的分散性。

(2) 负载硼化物催化剂对 AP 分解的催化活性是硼化物与 SiO<sub>2</sub> 载体协同效应,活性顺序为: CoB/SiO<sub>2</sub> > NiB/SiO<sub>2</sub> > MoB/SiO<sub>2</sub>。CoB/SiO<sub>2</sub> 催化剂

在 CoB 催化剂活性基础上将 AP 整体反应放热峰温提前 17℃ 左右。SiO<sub>2</sub> 载体将 CoB 晶型转化推迟了 110℃ 左右, 大大提高了 CoB 催化剂的热稳定性。

#### 参考文献:

- [1] Liu H B, Jiao Q Z, Zhao Y. Mixed oxides derived from Cu-Co layered double hydroxide nanorods; Preparation, characterization and their catalytic activities [J]. *J Alloys Compd*, 2010, 496:317-323.
- [2] Li H X, Li H, Zhang J. Ultrasound-assisted preparation of a highly active and selective Co-B amorphous alloy catalyst in uniform spherical nanoparticles [J]. *J Catal*, 2007, 246:301-307.
- [3] Ping C, Li F S, Jian Z. Preparation of Cu/CNT composite particles and catalytic performance on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explos., Pyrotech* 2006, 31:452-455.
- [4] Yu Z X, Chen L F, Lu L D. DSC/TG-MS study on in situ catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate over CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30:19-23.
- [5] Xu H, Wang X B, Zhang L Z. Selective preparation of nanorods and micro-octahedrons of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their catalytic performances for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Powder Technol*, 2008, 185:176-80.
- [6] Duan H Z, Lin X Y, Liu G Q. Synthesis of Ni nanoparticles and their catalytic effect on the decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 208:494-498.
- [7] Duan H Z, Lin X Y, Liu G Q. Synthesis of Co nanoparticles and their catalytic effect on the decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(2):325-328.
- [8] Liu H B, Jiao Q Z, Zhao Y. Cu/Fe hydrotalcite derived mixed oxides as new catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Mater Lett*, 2010, 04:61.
- [9] Chen L J, Li L Q, Li G S. Synthesis of CuO nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Alloys and Comp*, 2008, 464:532-536.
- [10] Duan G R, Yang X J, Chen J. The catalytic effect of nanosized MgO on the decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Powder Technol*, 2007, 172:27-29.
- [11] Li R, Liu X X, Wang X J. Synthesis of Ni, Ni-P and Ni-B nanoparticles and their catalytic effect on the decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 6:295-298.
- [12] Singh Kapoor I P, Srivastava P, Singh G. Nanocrystalline transition metal oxides as catalysts in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(4):351-356.
- [13] 李茸, 刘祥萱, 王焯军, 等. 纳米金属催化剂的制备及其后处理 [J]. *新技术新工艺*, 2007, 237:86-89.  
LI Rong, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun, et al. The treatment technology and synthesis of nickel nanoparticles catalyzer [J]. *New Technology and New Process*, 2007, 237:6-89.
- [14] 李茸, 刘祥萱, 王焯军, 等. 玻璃基体化学镀镍-磷工艺研究 [J]. *电镀与涂饰*, 2005, 24(01):27-29.  
LI Rong, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun, et al. Electroless Ni-P plating on glass substrates [J]. *electroplating and finishing*, 2005, 24(01):27-29.
- [15] 闫世润, 乔明华, 范康年. 非晶态合金催化剂的研究进展 [J]. *石油化工*, 2007, 36(3):213-221.  
YAN Shi-run, QIAO Ming-hua, FAN Kang-nian. progress in research of amorphous alloy catalyst [J]. *Petrochemical Technology*, 2007, 36(3):213-221.
- [16] 左满宏, 王志, 刘恩利. 非晶态合金催化剂的表征与应用 [J]. *广州化工*, 2007, 35(1):5-9.  
ZUO Man-hong, WANG Zhi, LIU En-li. Characterization and application of amorphous alloy catalysts [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2007, 35(1):5-9.